CHM 2520
Chimie organique II

Spectroscopie
RMN et IR

Université d'Ottawa | University of Ottawa

uOttawa
L'Université canadienne
Canada's university

www.uOttawa.ca

Spectroscopie

- l'étude de l'interaction entre la matière et l'absorbance, l'émission ou la transmission de ______________.
- utilisée pour déterminer la ___________________(e.g. en synthèse organique)
  - infrarouge (IR, FTIR)
  - résonance magnétique nucléaire (RMN)
  - spectrométrie de masse (SM)

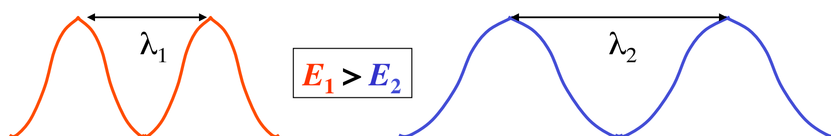
uOttawa

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

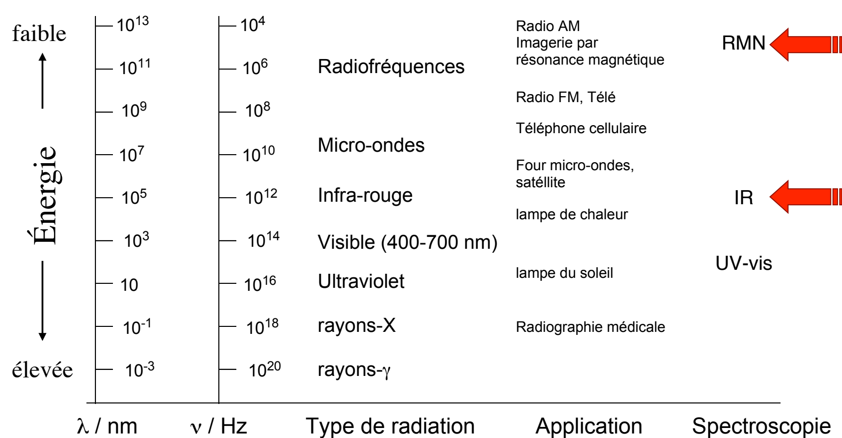
Radiation électromagnétique

- voyage à la vitesse de la lumière
  (c = ~ 3 × 10^8 m•s^{-1})
- caractérisée par sa fréquence (ν) ou sa longueur d'onde (λ)
- son énergie est proportionnelle à sa fréquence et inversement proportionnelle à sa longueur d'onde :
  $E = h\nu$; $\nu = c/\lambda$; $E = hc/\lambda$



uOttawa

Spectre électromagnétique

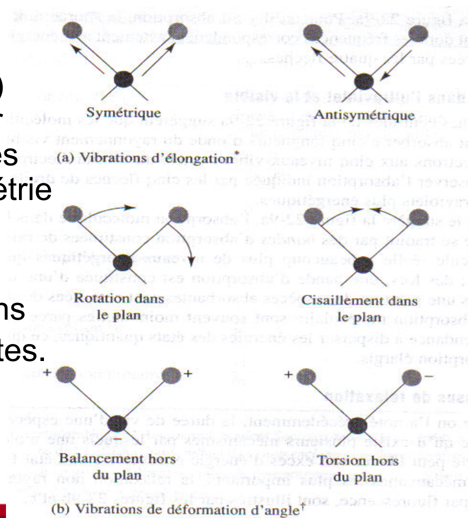


uOttawa

Spectroscopie infrarouge (IR)

- L'énergie du rayonnement infrarouge (λ=0.78-300 μm) est insuffisante pour exciter des transitions électroniques (telle qu'en spectrophotométrie d'absorption UV-vis).

- Ce sont plutôt des transitions ____________ qui sont induites.



(D'après Skoog, West & Holler, ***Chimie analytique***, 7è éd. De Boeck, 1997)

uOttawa

Spectre IR

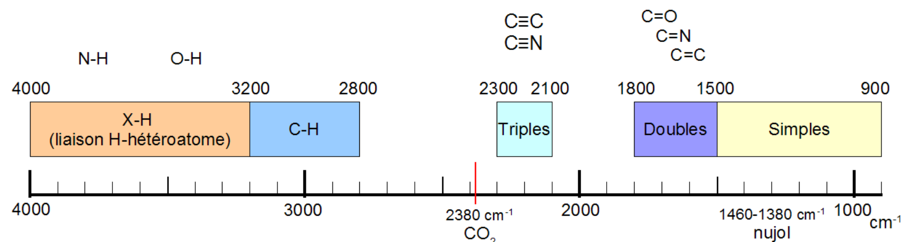
- un spectre infrarouge (4000 – 400 cm^{-1}) est caractérisé par des pics d'absorption étroits, très rapprochés, qui résultent de transitions entre les différents niveaux quantiques de vibration.

- le nombre de modes de vibration d'une molécule dépend du nombre de liaisons qu'elle contient.

- les pics servent à l'identification des ____________ ____________________(e.g. C=O, NH, OH, etc.).

uOttawa

Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques



$$\overline{\upsilon}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda} \qquad E = h\frac{c}{\lambda}$$

uOttawa

Bandes IR importantes

Groupement fonctionnel	Structure	Nombre d'onde (cm^{-1})	Élongation
Alcool	R**O-H**	3650-3200	**X-H** (large)
Amine	R_2**N-H**	3500-3300	
Acide carboxylique	RC(O)**O-H**	3300-2500	
Nitrile	R**C≡N**	2260-2220	**C≡N** (faible)
Carbonyle	R_2**C=O**	1780-1650	**C=O** (intense)

- voir aussi S&F 2.16 (tableau 2.7)

CHM 2520 - Automne 2011

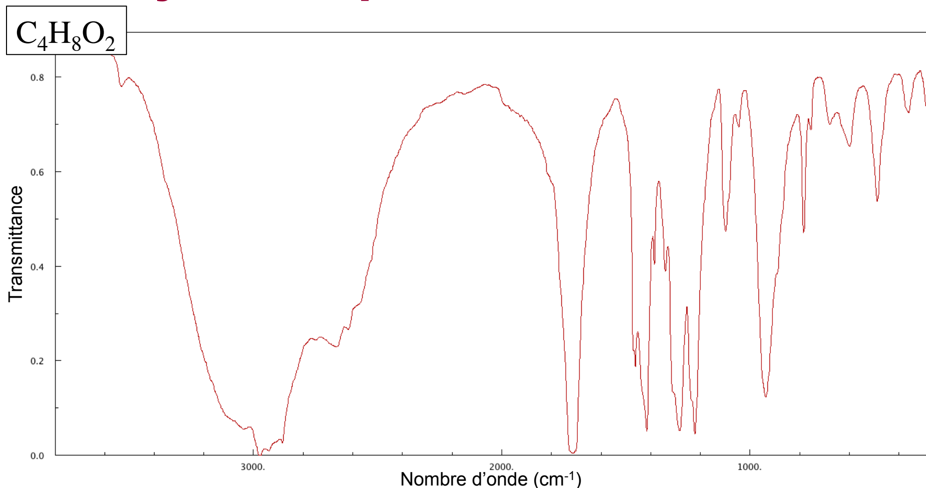
uOttawa

Une approche possible pour analyser un spectre IR

Présence d'un groupe carbonyle? (pic intense dans la région 1600-1850 cm^{-1})	
Si **OUI** et	Si **NON** et
- Pic très large pour OH (3500-2000 cm^{-1}) et C=O à ~1700 cm^{-1}: **acide carboxylique** RCO_2H - Pic(s) intense(s) pour NH (3300-3500 cm^{-1}) et C=O à ~1650 cm^{-1}: **amide** R-CO-N - C=O à ~1735 cm^{-1} et pic intense à ~1200 cm^{-1}: **ester carboxylique** - Deux pics intenses pour C=O à 1750-1850 cm^{-1}: **anhydride** - C=O à 1800 cm^{-1} et C-Cl (600-800 cm^{-1}): **chlorure d'acide** R-CO-Cl - C=O à ~1700 cm^{-1} et C-H à ~2800 cm^{-1}: **aldéhyde** R-CHO - Si seulement C=O à ~1700 cm^{-1}: **cétone**	- Pic intense pour OH à ~3500 cm^{-1}: **alcool** ROH - Pic intense pour OH à ~3500 cm^{-1} et C=C à 1600 cm^{-1}: **phénol** - Pic(s) intense(s) pour NH (3300-3500 cm^{-1}): **amine** - Pic intense à ~1200 cm^{-1}: **éther** - C=C à 1600 cm^{-1} et C-H à 3300 cm^{-1}: **groupe aromatique** - Pics faibles à 1650 cm^{-1}: **alcène** - Pic intense à ~2200 cm^{-1}: **acétylène ou nitrile** - Pic intense < 600 cm^{-1}: **halogène** C-X - Pic intense à 1560 et 1350 cm^{-1}: **nitro** - Si pas d'autres pics: **alcane**

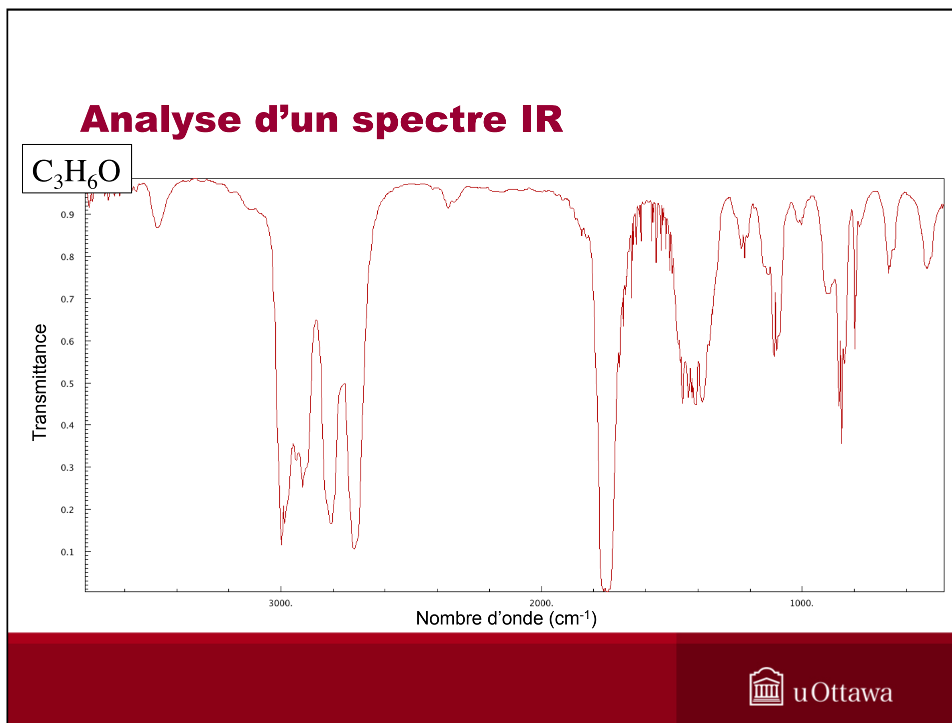
uOttawa

Analyse d'un spectre IR



uOttawa

Analyse d'un spectre IR



uOttawa

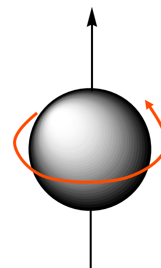
Spectroscopie de RMN

- RMN = Résonance Magnétique Nucléaire
- basée sur l'absorption d'énergie (ondes _____) par certains ________ dans des molécules placées dans un champ ____________.
- LA méthode de choix pour déterminer les structures des molécules organiques en solution

uOttawa

Spin nucléaire

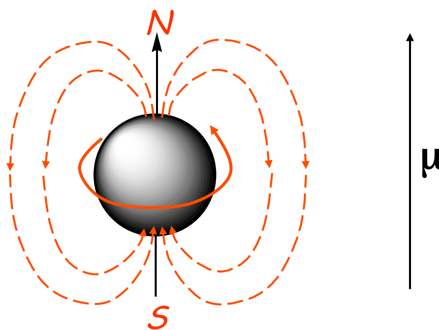
- voir S&F 9.3-9.4
- tous les noyaux sont chargés
- dans certains noyaux, c'est comme si cette charge fait une _______ autour de l'axe nucléaire
- ce _______________est à l'origine du signal RMN
  - dans le cadre de ce cours, on va considérer seulement UN noyau visible par RMN, soit le proton, **^{1}H**
  - mais le ^{13}C et le ^{31}P sont souvent utilisés, aussi



uOttawa

Moment magnétique nucléaire

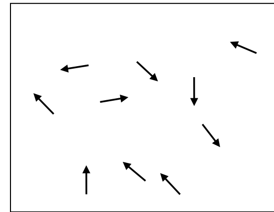
- la « rotation » des noyaux lui confèrent leur propre _____________________ (μ) :



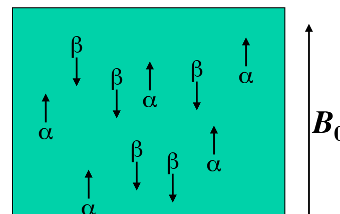
uOttawa

Effet d'un champ magnétique

- en absence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques des noyaux d'un échantillon sont orientés dans toutes les directions :



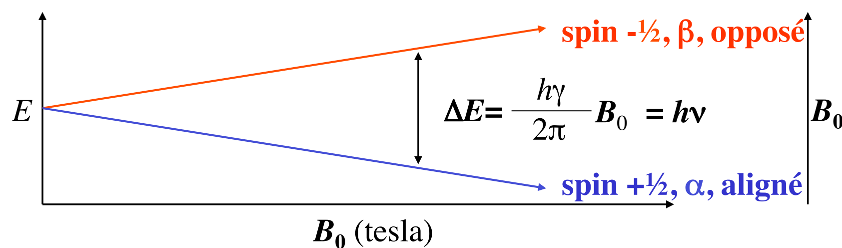
- en présence d'un champ magnétique externe (B_0), ces moments magnétiques sont soit _________(α) ou _________(β) au champ externe :



uOttawa

Équation fondamentale de la RMN

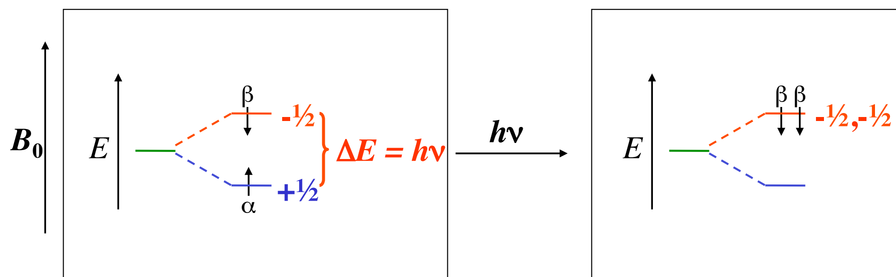
- les noyaux alignés *avec* le champ magnétique externe sont *s*__________ (état α, +½)
- les noyaux alignés *contre* le champ magnétique externe sont _____________(état β, -½)
- la différence d'énergie entre les deux états de spin est reliée à la force du _________________________:



uOttawa

La résonance

- les noyaux de spin α peuvent absorber de l'énergie et subir une __________________(en β)
- l'énergie de cette __________ (α→β) a des ______________ pour B_0 de 0,1 - 10 T



uOttawa

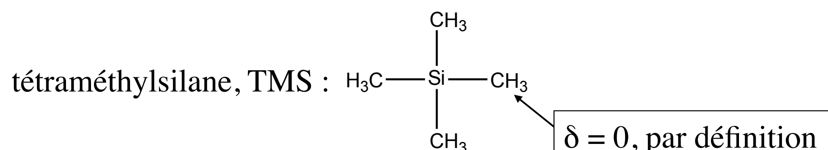
Fréquences de résonance

- voir S&F 9.3
- détectées par les spectromètres à RMN
- diffèrent *faiblement* selon_________________________ des noyaux dans une molécule
  - $\Delta\nu$ (en Hz) $\propto \sim 10^{-6} \times \boldsymbol{B_0}$
- permettent de distinguer entre les noyaux ayant des _______________________________.
  - ______________________, δ (ppm du champ)
  - moyennées par des changements de conformation, qui sont rapides par rapport à l'échelle de temps d'inversion de spin

uOttawa

Référence de déplacement chimique

- déplacement chimique (δ) = fréquence de résonance, normalisée par rapport à ______________________
  ____
  - échelle indépendante du champ
  - échelle relative au δ du standard interne



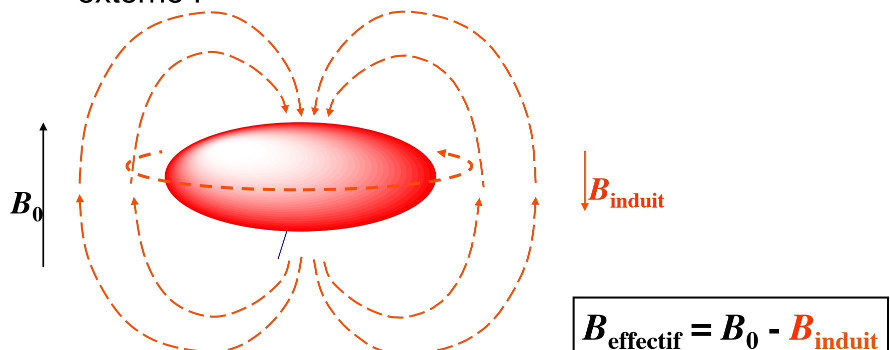
tétraméthylsilane, TMS : H_3C—Si(CH_3)$_2$—CH_3

δ = 0, par définition

uOttawa

Champs induits

- un champ magnétique externe induit le mouvement d'un nuage électronique qui crée un faible moment magnétique (__________) qui est _______ au champ externe :

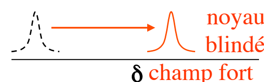


$B_{effectif} = B_0 - B_{induit}$

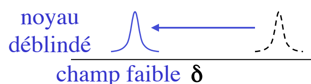
uOttawa

Blindage et déblindage

- les variations de la ______________________autour des noyaux causent leur blindage ou déblindage par rapport au champ magnétique externe
- blindage :
  - _____________*du champ effectif* ressenti par un noyau, en raison d'une ________*densité électronique locale*
  - nécessite un *champ externe plus* ___; ou une *plus* _______ *fréquence de résonance*



- déblindage :
  - _____________*du champ effectif* ressenti par un noyau, en raison d'une ________*densité électronique locale*
  - nécessite un *champ externe plus* _____; ou une *plus* _______ *fréquence de résonance*



uOttawa

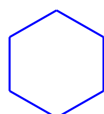
Calcul du nombre d'insaturations

- un alcane saturé de **n** carbones aura **2n + 2** hydrogènes
  - *O* s'insère sans changer la formule
    - i.e. $C_nH_{2n+2}O_m$
  - *F*, *Cl*, et *Br* (les X) remplacent un *H*
    - i.e. $C_nH_{2n+2-m}X_m$
  - *N* implique un *H* additionel
    - i.e. $C_nH_{2n+2+m}N_m$
- on calcule l différence entre le nombre de *H* dans un alcane saturé est le nombre de *H* présents dans la molécule
- on divise cette différence par 2 pour avoir le nombre d'unités d'insaturation
  - chaque unité d'insaturation représente une paire de *H* qui manque dans la structure, à cause de la présence d'**un cycle** ou d'**un lien** π

uOttawa

Unités d'insaturation

- l'absence d'une *paire d'hydrogènes* par rapport au nombre dans la molécule *saturée* représente une *unité d'insaturation*
  - e.g. :



cyclohexane

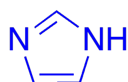
C_6H_{12}

$(2n + 2) = 2(6) + 2 = \quad 14$

uOttawa

Unités d'insaturation

- l'absence d'une paire d'hydrogènes par rapport au nombre dans la molécule *saturée* représente une *unité d'insaturation*
  - e.g. :



imidazole

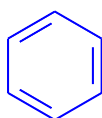
$C_3H_4N_2$

$(2n + 2 + m) = 2(3) + 2 + 2 = \quad 10$

uOttawa

Unités d'insaturation

- l'absence d'une paire d'hydrogènes par rapport au nombre dans la molécule *saturée* représente une *unité d'insaturation*
  - e.g. :



benzène

C_6H_6

$(2n + 2) = 2(6) + 2 = \quad 14$

uOttawa

Environnement magnétique

- affecté principalement par :
  - densité électronique
    - électronégativité (effet inductif)
    - hybridation
    - résonance
  - anisotropie magnétique

uOttawa

Degré de substitution

- en général, plus il y a d'atomes d'hydrogène sur un carbone, plus les noyaux de ces hydrogènes sont _________.
  - *blindage* des noyaux (δ _________)
    - e.g.:

CHR_3	CH_2R_2	CH_3R
δ 1,47	δ 1,29	δ 0,91

uOttawa

Effet de densité électronique

- _______________ des substituants dans le voisinage d'un noyau et leur effet inductif affectent la _________ _____________ autour du noyau
  - *diminution* de la densité électronique :
    - *déblindage* des noyaux (δ ___________)
  - *augmentation* de la densité électronique :
    - *blindage* des noyaux (δ _________)
    - e.g.:

CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	$Si(CH_3)_4$
δ 4,26	δ 3,05	δ 2,68	δ 2,16	δ 0,00

CH_3NO_2	CH_3O_2CR	$CH_3C(O)R$
δ 4,29	δ 3,68	δ 2,09

uOttawa

Effet d'hybridation

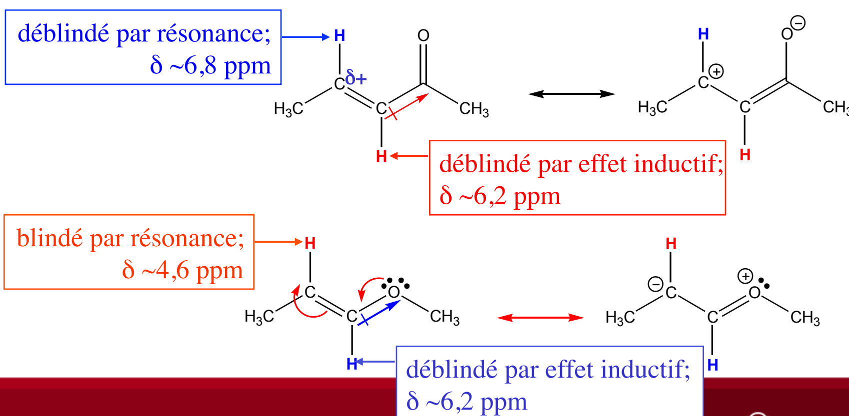
- en général, les insaturations ont un effet ________________.
  - *déblindage* des noyaux (δ __________)
    - e.g.:

Ar-H	$R_2C{=}CHR$	RCH_2CH_3
δ 7,26	δ 5,20	δ 0,91

uOttawa

Effet de la résonance

- les formes de résonance d'une molécule montrent comment la densité électronique peut être __________.
  - possibilité de *blindage* ou de *déblindage*



uOttawa

Effet de substituants aromatiques

- un substituant électrodonneur (soit par forme de résonance ou par effet inductif) sur un carbone *sp*^{2} aura un effet ___________.
  - *blindage* des noyaux (δ _________)
    - e.g.:

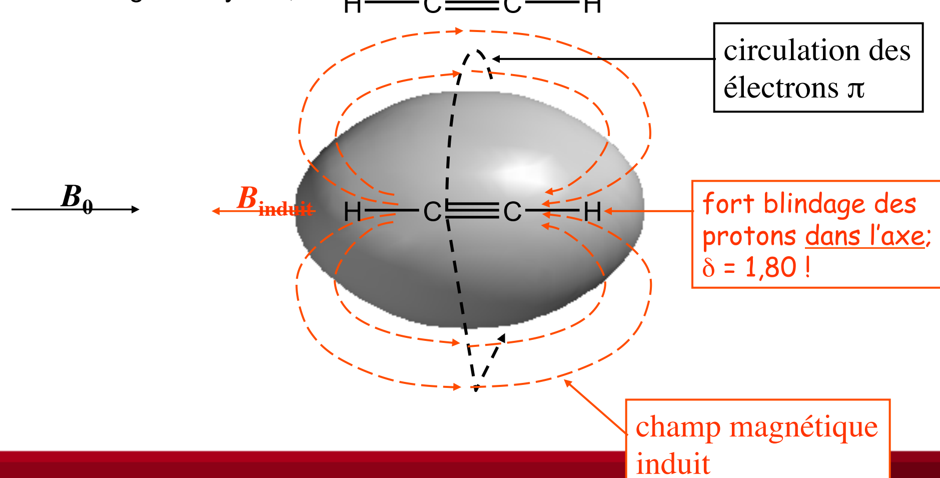
$C_6H_5NO_2$ (H)	C_6H_6 (H)	C_6H_5OMe (H)
δ 8,26	δ 7,26	δ 6,99

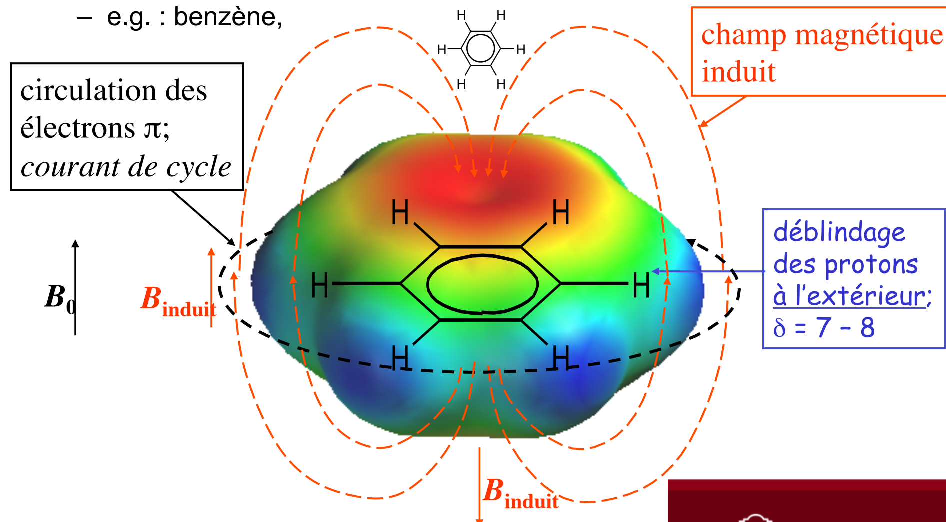
uOttawa

Effet de l'anisotropie magnétique

- l'application d'un champ magnétique externe (B_0) induit une circulation des électrons, perpendiculaire à B_0, ce qui crée un *champ induit* (B_{ind}) opposé
  - déjà vu sur une petite échelle pour les atomes
  - pour les groupes fonctionnels riches en densité électronique (liaisons π), l'effet peut être très important
- l'effet est induit seulement lorsqu'une molécule est perpendiculaire à B_0, alors il dépend de l'*anisotropie*
  - seulement une petite fraction des molécules dans un échantillon seront perpendiculaires à B_0, mais le déplacement chimique (δ) moyen est affecté par ceux des molécules alignées

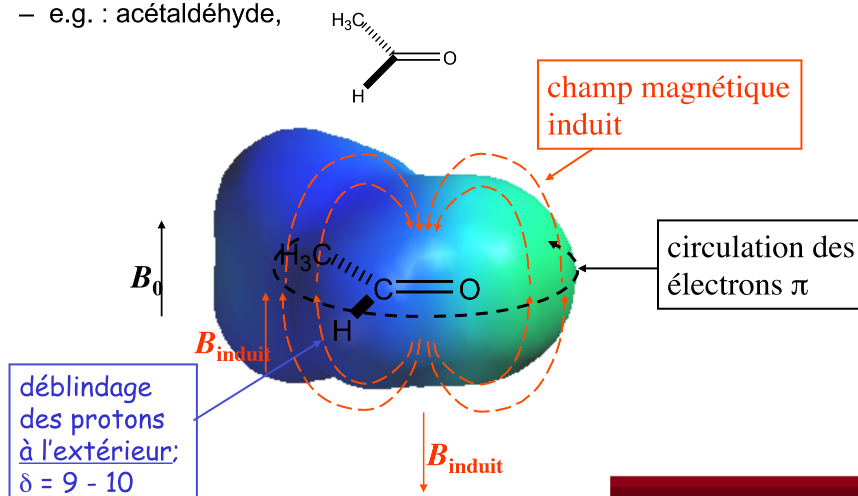
uOttawa


Exemple de l'anisotropie magnétique
• considérons les liaisons triples terminales :
– e.g. : acétylène,
H—C≡C—H
circulation des électrons π
B_0
B_{induit}
H—C≡C—H
fort blindage des protons dans l'axe; δ = 1,80 !
champ magnétique induit
uOttawa


Exemple de l'anisotropie magnétique
• considérons les anneaux aromatiques :
– e.g. : benzène,
champ magnétique induit
circulation des électrons π; *courant de cycle*
déblindage des protons à l'extérieur; δ = 7 - 8
B_0
B_{induit}
B_{induit}
uOttawa

Exemple de l'anisotropie magnétique

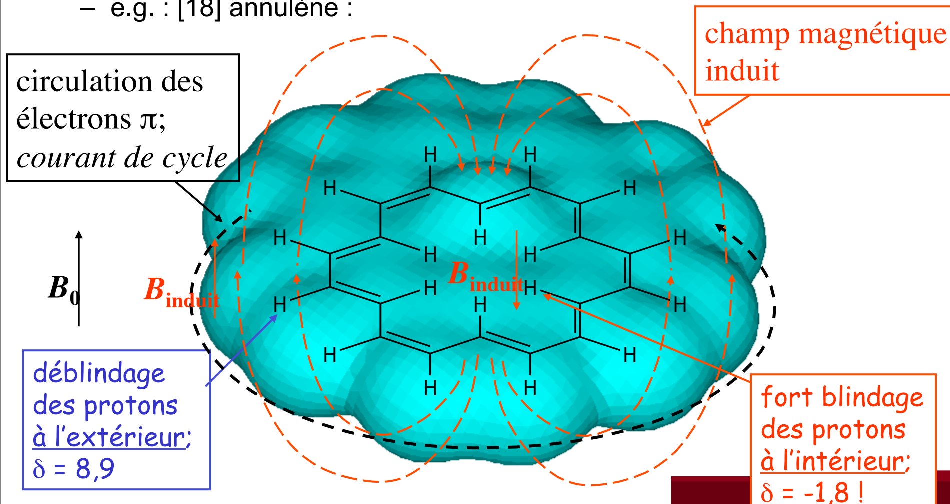
- considérons les aldéhydes :
  - e.g. : acétaldéhyde,



uOttawa

Exemple de l'anisotropie magnétique

- considérons les polyalcènes aromatiques :
  - e.g. : [18] annulène :



uOttawa

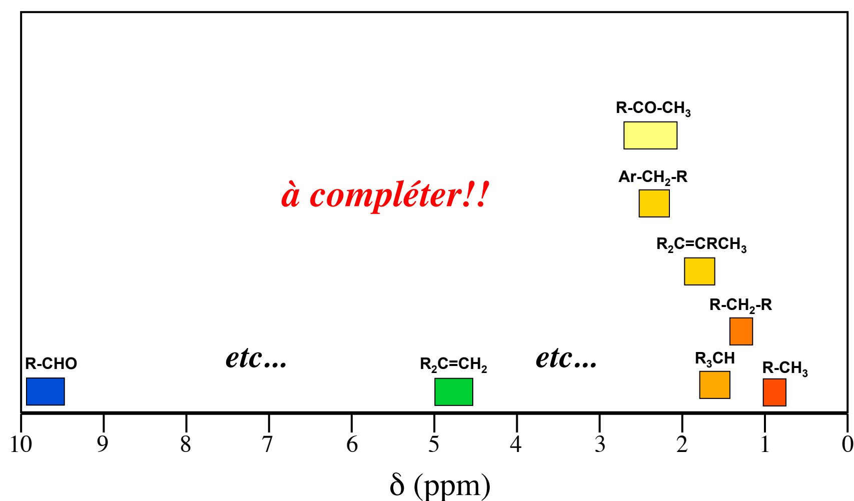
Tableau des valeurs δ de ^{1}H

- en tenant compte des effets précedants on peut donner des valeurs *approximatives* de δ pour certains groupes fonctionnels :

Type d'hydrogène	δ (ppm)	Type d'hydrogène	δ (ppm)
$R-CH_3$	0,8-1,0	$R-CH_2-F$	4,3-4,4
$R-CH_2-R$	1,2-1,4	$R-CHCl_2$	5,8-5,9
R_2CH-R	1,4-1,7	$R-C\equiv CH$	1,7-3,1
$R_2C=C(CH_3)R$	1,6-1,9	$R_2C=CH_2$	4,6-5,0
$Ar-CH_2-R$	2,2-2,5	$R_2C=CH-R$	5,2-5,7
$R-C(=O)-CH_3$	2,1-2,6	$Ar-H$	6,0-9,5
$R-CH_2-NR_2$	2,1-3,0	$R-C(=O)-H$	9,5-9,9
$R-CH_2-OR$	3,3-3,9	$R-C(=O)-OH$	10-13
$R-CH_2-I$	3,1-3,3	$R-OH$	0,5-5,5
$R-CH_2-Br$	3,2-3,6	$R-NH_2$	0,5-5,5
$R-CH_2-Cl$	3,4-3,8	$Ar-OH$	4-8

uOttawa

Valeurs *approximatives* de δ



uOttawa

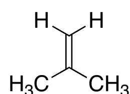
Équivalence chimique

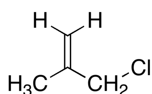
- voir S&F 9.7
- les noyaux qui sont **chimiquement équivalents** (grâce à la ________________ et/ou ______________ _________________) présentent ____________au même déplacement chimique (δ)
  - exemples typiques:
    - benzène (C_6H_6): 6 H équivalents → 1 signal
    - groupement méthyle (CH_3): 3 H équivalents → 1 signal
    - groupement méthylène (CH_2): 2 H équivalents → 1 signal

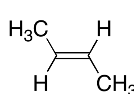
uOttawa

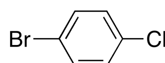
Symétrie moléculaire

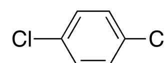
- si une molécule possède un axe ou un plan de symétrie, certains hydrogènes peuvent être ________________________, ayant le même ____________________________.
- les hydrogènes qui sont chimiquement équivalents présentent ont également le même _________________.
  - e.g.









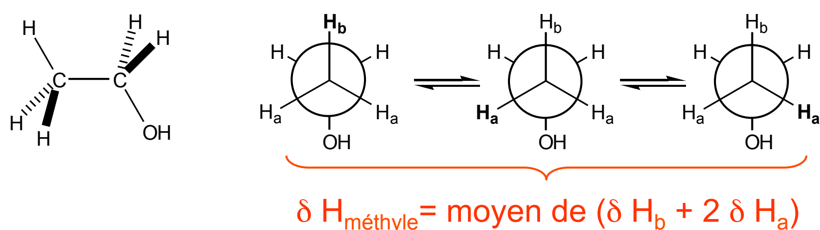


CHM 2520 - Automne 2011

uOttawa

Conformation *vs* inversion de spin

- la rotation autour des liens C-C est plus rapide que le phénomène de l'inversion de spin
- donc, le déplacement chimique observé pour un noyau est déterminé par ________________________________parmi tous les conformères
  - e.g. le groupe méthyle d'éthanol présente un seul signal :

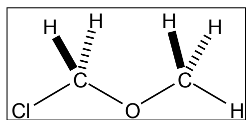


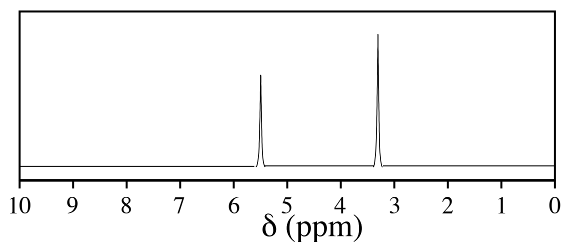
δ $H_{méthyle}$= moyen de (δ H_b + 2 δ H_a)

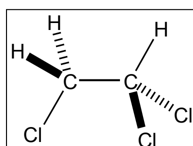
uOttawa

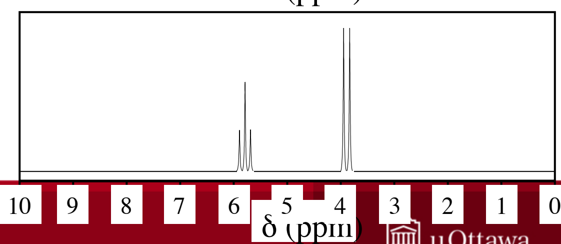
Fragmentation du signal

- résulte de l'effet des champs magnétiques des noyaux non équivalents du voisinage ($\leq$ 3 liens σ)





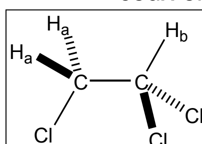




uOttawa

Couplage spin-spin

- voir S&F 9.8
- la fragmentation d'un signal est basée sur les effets des états de spin (α ou β) des noyaux du voisinage
  - ceux en α (+½) augmentent le champ effectif local (B_{eff})
  - ceux en β (-½) diminuent le champ effectif local (B_{eff})



- pour H_a :
  - H_b en α (+½) : B_{eff} ↑ ⟵ δ↑
  - H_b en β (-½) : B_{eff} ↓ ⟵ δ↓

  } doublet



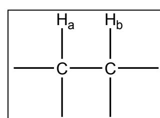
- pour H_b :
  - H_a en α,α (+½,+½) : B_{eff} ↑ ⟵ δ↑
  - H_a en α,β (+½,-½) OU en β,α (-½,+½) : B_{eff} *inchangé*
  - H_a en β,β (-½,-½) : B_{eff} ↓ ⟵ δ↓

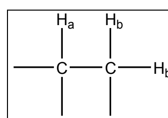
  } triplet

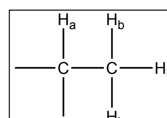


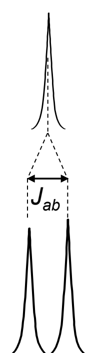
uOttawa

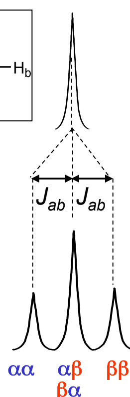
Multiplicité d'un signal

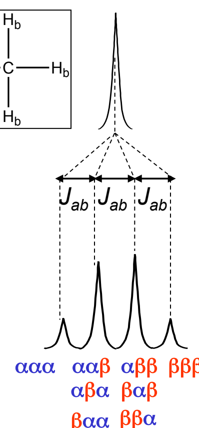












H_a couplé à H_b :

état de spin de H_b :

α β

αα αβ βα ββ

ααα ααβ αβα βαα αββ βαβ ββα βββ

<u>règle *N* + 1</u> : si un noyau a *N* voisins, son signal sera divisé en *N*+1 pics

uOttawa

Triangle de Pascal

- rapports des *intensités relatives* des pics individuels dans les multiplets

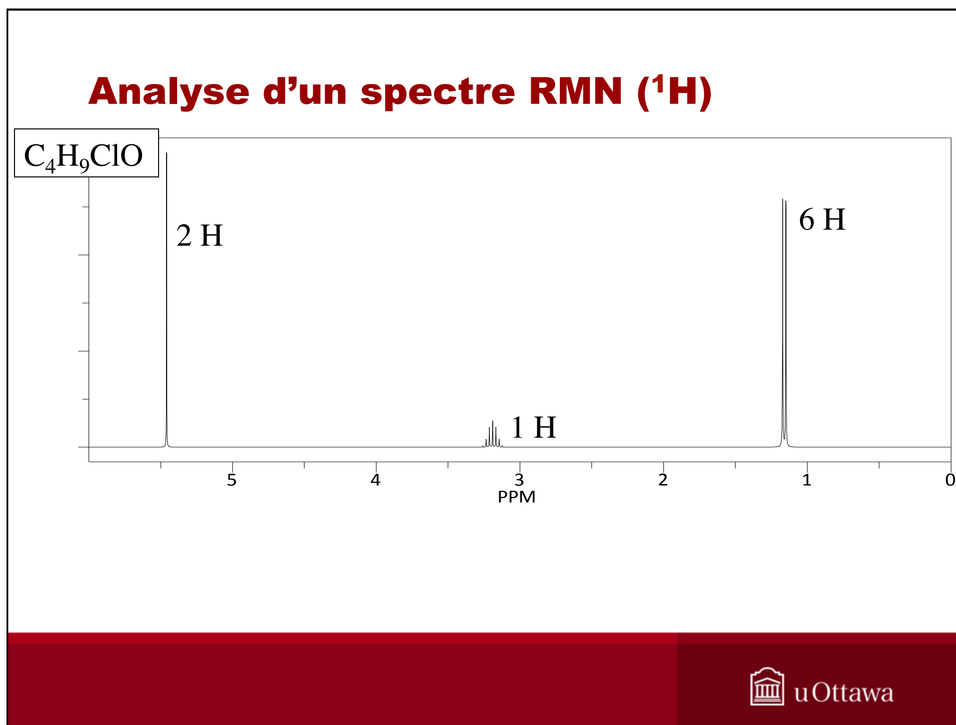
Nombre de H voisins, *N*	Nombre de pics, *N* + 1	Nom du multiplet (abrév)	Rapports d'aire des pics
0	1	singulet (s)	1
1	2	doublet (d)	1:1
2	3	triplet (t)	1:2:1
3	4	quadruplet (q)	1:3:3:1
4	5	quintuplet (quin)	1:4:6:4:1
5	6	sextuplet (sex)	1:5:10:10:5:1
6	7	septuplet (sept)	1:6:15:20:15:6:1

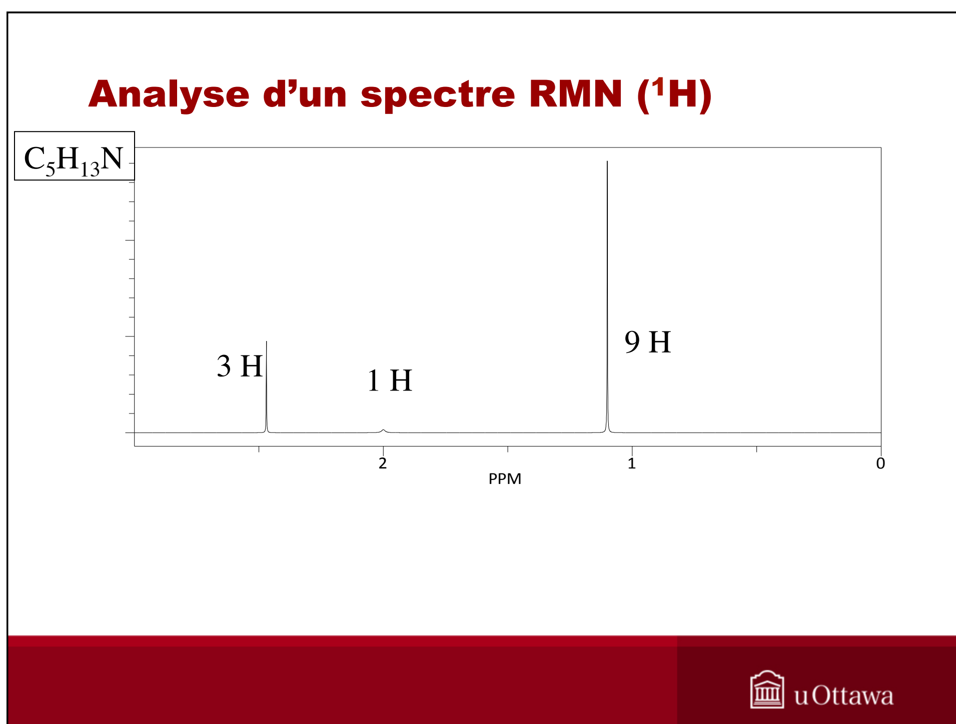
uOttawa

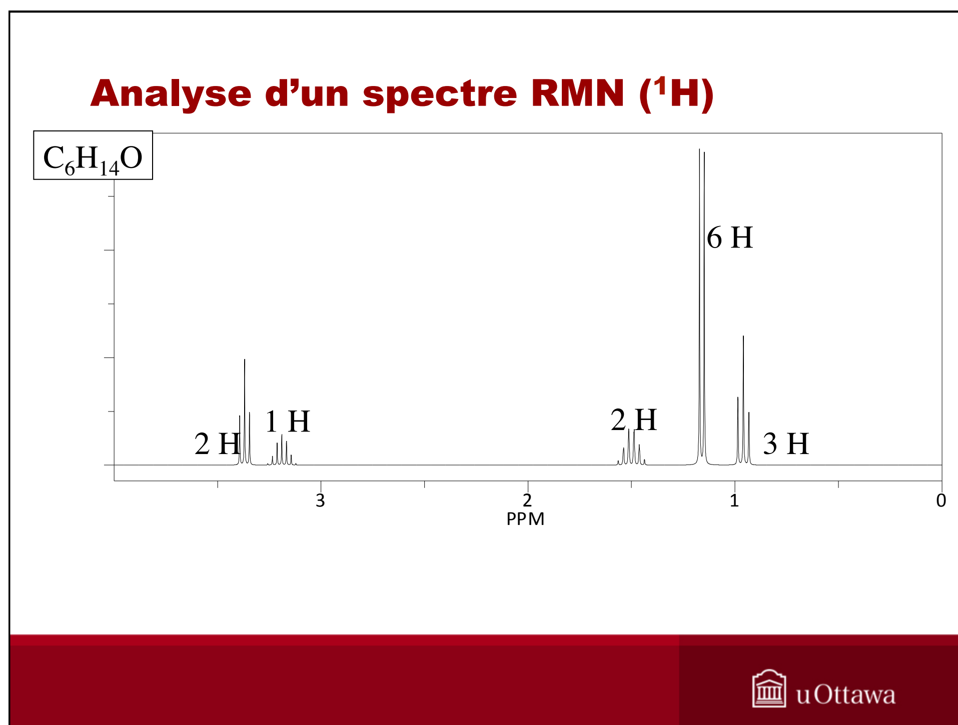
Analyse des spectres de RMN

- 1) intégration :
  - nombre de protons équivalents
- 2) déplacement chimique (δ) :
  - environnement
- 3) multiplicité :
  - nombre de protons voisins
- 4) constantes de couplage (*J*) :
  - informations structurales

uOttawa


Analyse d'un spectre RMN (¹H)
C4H9ClO
2 H
6 H
1 H
5
4
3
2
1
0
PPM
uOttawa


Analyse d'un spectre RMN (¹H)
C5H13N
3 H
1 H
9 H
2
1
0
PPM
uOttawa


Analyse d'un spectre RMN (1H)
C6H14O
6 H
2 H
1 H
2 H
3 H
3
2
1
0
PPM
uOttawa